

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-357903

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl. G03F 7/039
G03F 7/004
G03F 7/11
G03F 7/26
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-165726

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.2001

(72)Inventor : NITTA KAZUYUKI
NAKAO TAKU
SHIMURA HIDEKAZU
FUJITA SHOICHI

(54) PHOTOSENSITIVE LAMINATE AND RESIST PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive laminate capable of preventing footing on the boundary between a layer containing an atom having a lone electron-pair and a resist layer when a resist pattern is formed on the former layer.

SOLUTION: The photosensitive laminate is obtained by disposing a chemical amplification type positive type resist layer on a substrate by way of a layer containing an atom having a lone electron-pair, wherein a chemical amplification type positive type resist composition forming the resist layer contains: a resin (A) having alkali solubility increased by the action of an acid; an acid generator (B) which shows ≥ 0.6 nm/sec film loss when the film is formed by blending 18 parts by mass of a polyhydroxystyrene having 1-ethoxy-1-ethyl groups substituted for the hydrogen atoms of 35% of hydroxyl groups and having a mass average molecular weight of 12,000 and a dispersity of 1.2, and 5 parts by mass of an acid generator and is treated with 2.38 mass% aqueous tetramethylammonium hydroxide solution at 23°C for 1 min; and an amine (C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3771815

[Date of registration] 17.02.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-357903

(P2002-357903A)

(43)公開日 平成14年12月13日 (2002.12.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト ⁸ (参考)
G 0 3 F	7/039	6 0 1	G 0 3 F
	7/004	5 0 1	7/039
	7/11	5 0 3	5 0 1
	7/26	5 0 1	7/11
H 0 1 L	21/027		7/26
			H 0 1 L 21/30
			5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願2001-165726(P2001-165726)

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

(22)出願日 平成13年5月31日 (2001.5.31)

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 新田 和行

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 中籍 韶

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(74)代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性積層体及びそれを用いたレジストパターン形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 孤立電子対をもつ原子を含む層の上にレジストパターンを形成する際に、これらの層とレジスト層との境界におけるフッティングの発生を防止しうる感光性積層体の提供。

【解決手段】 基板上に孤立電子対をもつ原子を含む層を介して化学增幅型ポジ型レジスト層を設けた感光性積層体であって、該化学增幅型ポジ型レジスト組成物が、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂(A)水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン18質量部(B)配合して形成した膜について2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23°Cにおいて1分間処理したとき、その膜減量が0.6nm/秒以上になる酸発生剤5質量部、及び(C)アミンを含有した感光性積層体。

!(2) 002-357903 (P2002-103)

【特許請求の範囲】

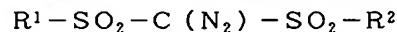
【請求項1】 基板上に孤立電子対をもつ原子を含む層を介して化学増幅型ポジ型レジスト層を設けた感光性積層体であって、該化学増幅型ポジ型レジスト組成物が、(A) (a₁) ヒドロキシスチレン又はα-メチルヒドロキシスチレン単位と、(a₂) ヒドロキシスチレン又はα-メチルヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が低級アルコキシアルキル基で置換された単位とを含む、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分、(B) 活性光線の照射により酸を発生しうる酸発生剤であって、水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン18質量部に対し該酸発生剤を5質量部の割合で配合して形成した膜について2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23°Cにおいて1分間処理したとき、その膜減量が0.6nm/秒以上になる酸発生剤、及び(C) アミンを含有することを特徴とする感光性積層体。

【請求項2】 (A) 成分100質量部当り、(B) 成分0.5~30質量部を含む請求項1記載の感光性積層体。

【請求項3】 (A) 成分100質量部当り、(C) 成分0.01~1.0質量部を含む請求項1又は2記載の感光性積層体。

【請求項4】 (A) 成分が(a₁) ヒドロキシスチレン又はα-メチルヒドロキシスチレン単位と、(a₂) ヒドロキシスチレン又はα-メチルヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が低級アルコキシアルキル基で置換された単位と、(a₃) ヒドロキシスチレン又はα-メチルヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基及びテトラヒドロフラニル基の中から選ばれた少なくとも1種の酸解離性溶解抑制基で置換された単位とから構成された共重合体である請求項1、2又は3記載の感光性積層体。

【請求項5】 (B) 成分が一般式



(式中、R¹及びR²はそれぞれ炭素数3~10の直鎖状又は枝分れ状のアルキル基である)で表わされるジアゾメタン系化合物である請求項1ないし4のいずれかに記載の感光性積層体。

【請求項6】 式中のR¹及びR²がイソブチル基、tert-ブチル基及びイソプロピル基の中から選ばれた少なくとも1種である請求項5記載の感光性積層体。

【請求項7】 化学増幅型ポジ型レジストが、さらに(D) 有機カルボン酸を(A) 成分100質量部当り0.01~1.0質量部の割合で含有する請求項1ないし6のいずれかに記載の感光性積層体。

【請求項8】 孤立電子対をもつ原子を含む層が、窒化

チタン、リン・シリケートガラス、ホウ素・リン・シリケートガラス、窒化ケイ素又は四窒化三ケイ素の層である請求項1ないし7のいずれかに記載の感光性積層体。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれかに記載の感光性積層体を用い、選択的に活性線を照射し、後加熱したのち、アルカリ現像することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に設けた、孤立電子対をもつ原子を含む層、例えば窒化ケイ素、四窒化三ケイ素、リン・シリケートガラス、ホウ素・リン・シリケートガラス又は窒化チタンの層の上に、レジストパターンを形成する場合に、高解像度で、しかもフッティングを有しない優れた断面形状をもつレジストパターンを形成しうる感光性積層体及びそれを用いてレジストパターンを形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの集積化は高まる一方であり、既にデザインルール0.20μm付近のLSIの量産が開始され、近い将来にはデザインルール0.15μm付近のLSIの量産も実現される状況にある。

【0003】ところで、最近、化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提案され、これは基材樹脂としてノボラック樹脂を、感光剤としてナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを用いる従来の非化学増幅型のポジ型レジストに比べ、解像性や感度が優れているところから、次第にこのものの使用に移行しつつある。

【0004】そして、このような化学増幅型ポジ型レジスト組成物としては、例えば基材樹脂として、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン]とp-ヒドロキシスチレンとの共重合体を、酸発生剤としてビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンのようなスルホニルジアゾメタン系酸発生剤を用いたものが知られている(特開平5-249682号公報)。

【0005】これは、溶解抑制基として比較的弱い酸で解離するアセタール基と比較的弱い酸を発生するスルホニルジアゾメタン系化合物とを組み合わせることにより、高解像性のレジストパターンを形成させるものであるが、アセタール基のみを有する基材樹脂を用いた場合には、いったん形成されたレジストパターンが経過的に細る傾向がある上、耐熱性、基板依存性などの点で、必ずしも満足できるものではないため、実用化は困難である。

【0006】このような欠点を克服するために、アセタール基に加え、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基のような弱酸では解離しにくく、強酸で解離する酸解離性基を共存させた共重合体や混合樹脂を、スルホニルジアゾメタン系

:(3) 002-357903 (P2002-0撮娃

酸発生剤を用いた化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提案され、現在ではこれが主流となっている。

【0007】他方において、半導体デバイスの製造に際しては、その使用目的に応じ、基板上に絶縁層、半導体層、金属層などを設けた上に、レジスト層を有する感光性積層体を用いてレジストパターンを形成することが行われている。

【0008】そして、通常、この絶縁層としては、酸化ケイ素(SiO_2)、窒化ケイ素(SiN)、四窒化三ケイ素(Si_3N_4)、五酸化二タンタル(Ta_2O_5)、リン・シリケートガラス(PSG)、ホウ素・リン・シリケートガラス(BPSG)、有機SOG、ポリイミドなどの層が、半導体層としては、多結晶ケイ素の層が、金属層としては、アルミニウム、アルミニウム・ケイ素合金、アルミニウム・ケイ素・銅合金、ケイ化タンゲスタン(WSi)、窒化チタン(TiN)などの層が用いられている。

【0009】ところで、これらの層を設けた感光性積層体については、これまで $0.30 \mu\text{m}$ 程度の微細パターンが形成できれば十分に目的を達成し得たのであるが、最も微細なデザインルールが要求される $0.15 \mu\text{m}$ 付近のLSIの量産が現実的になってくるとともに、これらの感光性積層体についても $0.25 \mu\text{m}$ 付近のパターンサイズが要求されるようになってきた。

【0010】しかしながら、このような感光性積層体を用いて上記の微細パターンを形成させると、 SiN 、 Si_3N_4 、PSG、BPSG又はTiNの層などの孤立電子対をもつ原子を含む層と、レジストパターン層との境界にフッティングを生じ、断面形状がそこなわれるのを免れない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、 SiN 、 Si_3N_4 、PSG、BPSG又はTiN層のような、孤立電子対をもつ原子を含む層の上にレジストパターンを形成する際に、これらの層とレジスト層との境界におけるフッティングの発生を防止し、感光性積層体を提供することを目的としてなされたものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、基板上に孤立電子対をもつ原子を含む層を介して化学増幅型ポジ型レジスト層を設けた感光性積層体を用いてレジストパターンを形成する際のフッティングの発生を抑制する手段について種々研究を重ねた結果、特定の樹脂成分と、特定の膜減量を示す酸発生剤とアミンとの組合せを含む化学増幅型ポジ型レジストを用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0013】すなわち、本発明は、基板上に孤立電子対をもつ原子を含む層を介して化学増幅型ポジ型レジスト

層を設けた感光性積層体であって、該化学増幅型ポジ型レジスト組成物が、(A)(a_1)ヒドロキシスチレン又は α -メチルヒドロキシスチレン単位と、(A)(a_2)ヒドロキシスチレン又は α -メチルヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が低級アルコキシアルキル基で置換された単位とを含む、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分、(B)活性光線の照射により酸を発生しうる酸発生剤であって、水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン18質量部に対し該酸発生剤を5質量部の割合で配合して形成した膜について2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23°Cにおいて1分間処理したとき、その膜減量が0.6nm/秒以上になる酸発生剤、及び(C)アミンを含有することを特徴とする感光性積層体、及びこの感光性積層体を用い、選択的に活性線を照射し、後加熱したのち、アルカリ現像することを特徴とするレジストパターン形成方法を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の感光性積層体は、基板上に設けた、孤立電子対をもつ原子を含む第一層とその上に設けた化学増幅型ポジ型レジスト組成物からなる第二層で構成されている。そして、基板としては、通常、半導体デバイス製造の際に慣用されている基板、例えばシリコンウェーハが用いられる。

【0015】また、この基板上に設けられる孤立電子対をもつ原子を含む第一層としては、例えば窒化チタン(TiN)層、リン・シリケートガラス(PSG)層、ホウ素・リン・シリケートガラス(BPSG)層、窒化ケイ素(SiN)層、四窒化三ケイ素(Si₃N₄)層などを挙げることができる。このような層は、例えば化学蒸着法(CVD)法、有機又は無機SOG法、有機ポリマーの回転塗布法により基板上に層厚0.02~0.5μmで設けられる。

【0016】次に、この第一層の上に設けられる第二層は、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を回転塗布法、コートアンドスピinn法などにより層厚0.3~3.0μmで塗布することにより設けられる。

【0017】この化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、(A)樹脂成分、(B)酸発生剤及び(C)アミンを含有してなっている。この(A)成分の樹脂成分としては、(A)(a_1)ヒドロキシスチレン又は α -メチルヒドロキシスチレン単位と、(A)(a_2)ヒドロキシスチレン又は α -メチルヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が低級アルコキシアルキル基により置換された単位からなるポリヒドロキシスチレン、又は(A)(a_1)、(A)(a_2)及び(A)(a_3)ヒドロキシスチレン又は α -メチルヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が低級アルコキシアルキル基よりも酸解離しにくい基、すなわちtert-ブトキ

!(4) 002-357903 (P2002-2い娃

シカルボニル基、*tert*-ブチル基、テトラヒドロピラニル基及びテトラヒドロフラニル基の中から選ばれた少なくとも1種の酸解離性溶解抑制基で置換された単位からなるものを挙げることができる。

【0018】これらの中の(a₁)単位は、アルカリ可溶性や基板への密着性を付与する単位であり、ヒドロキシスチレン又はα-メチルヒドロキシスチレンのエチレン性二重結合が開裂して誘導される単位である。ヒドロキシル基の位置は、o-位、m-位、p-位のいずれでもよいが、入手が容易で低価格であることからp-位が最も好ましい。

【0019】また、(a₂)単位は、上記ヒドロキシスチレン又はα-メチルヒドロキシスチレン単位の水酸基の水素原子を低級アルコキシアルキル基で置換した単位であり、この単位を有することにより、露光部では放射線の照射により発生した酸の作用により、低級アルコキシアルキル基が脱離し、フェノール性水酸基に変化することから、露光前はアルカリ不溶性である(A)成分を露光後はアルカリ可溶性に変える。

【0020】上記の低級アルコキシアルキル基の例としては、1-エトキシ-1-エチル基、1-メトキシ-1-エチル基、1-メトキシ-1-プロピル基、n-ブロボキシ-1-エチル基、イソプロポキシ-1-エチル基、n-ブトキシ-1-エチル基などが挙げられる。

【0021】このような酸解離性溶解抑制基をもつポリヒドロキシスチレンは、例えば特開平5-249682号公報に記載されている。

【0022】さらに、本発明で用いる(A)成分は、所望により(a₃)低級アルコキシアルキル基より解離しにくい溶解抑制基を含む単位を有していてもよい。そのような溶解抑制基としては、第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキル基又は環状エーテル基、例えば*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基が挙げられる。

【0023】これらの酸解離性溶解抑制基をもつポリヒドロキシスチレンは、例えば特許第2690656号明細書、特開平9-211866号公報、特開平10-48826号公報及び特開平11-95434号公報に記載されている。

【0024】このような酸解離性溶解抑制基をもつポリヒドロキシスチレンは、2種以上の酸解離性溶解抑制基をもつ共重合体であってもよいし、またこれらの混合物であってもよい。

【0025】このようなポリヒドロキシスチレンの好ましい例としては、次の(イ)ないし(ヘ)のポリマー又は混合物を挙げることができる。

(イ) ポリヒドロキシスチレンの水酸基の30~60%の水素原子が低級アルコキシアルキル基で置換されたポリマー。

(ロ) (イ)のポリマーと、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の30~60%の水素原子が*tert*-ブトキシカルボニル基で置換されたポリマーとの質量比1:9ないし9:1の混合物。

(ハ) (イ)のポリマーと、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の30~60%の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換されたポリマーの質量比1:9ないし9:1の混合物。

(ニ) 水酸基の水素原子が*tert*-ブトキシカルボニル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10~49モル%と、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10~49モル%と、ヒドロキシスチレン単位2~80モル%のポリマー。

(ホ) 水酸基の水素原子が*tert*-ブチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10~49モル%と、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10~49モル%と、ヒドロキシスチレン単位2~80モル%からなるポリマー。

(ヘ) 水酸基の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10~49モル%と、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10~49モル%と、ヒドロキシスチレン単位2~80モル%からなるポリマー。

【0026】これらの樹脂成分は、質量平均分子量3,000~30,000、分散度1.0~6.0の範囲のものが、高解像性、高耐熱性のレジストパターンを与えるので好ましい。また、分散度は小さいほど高解像性、高耐熱性のレジストパターンを与えるので、1.0~1.5の範囲のものが好ましい。本発明においては、上記のポリヒドロキシスチレンの代りに対応するポリ(α-メチルヒドロキシスチレン)を用いることもできる。

【0027】次に、本発明においては、(B)成分として、その5質量部と、水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン18質量部とを、これらを溶解可能な有機溶剤、例えばプロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート82質量部に溶解し、調製したレジスト組成物から基板上に形成した乾燥膜を2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃、1分間処理する溶解試験を施したとき、その膜減量が0.6nm/秒以上になるような酸発生剤を用いることが必要である。

【0028】これまでの化学增幅型ポジ型レジスト組成物においては、樹脂成分として低級アルコキシアルキル基のような比較的弱い酸で解離する溶解抑制基と、*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブチル基又はテトラヒドロピラニル基のような強い酸により解離する溶解抑制基との組合せを含む樹脂成分を用いた場合には、KRFエキシマレーザーに対して高い透明性を有し、かつ露光により発生する酸がかさ高い基を有するた

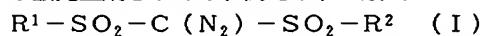
(5) 002-357903 (P2002-+暨娃

め、露光後の加熱により拡散する距離が適度であるという理由で、酸発生剤としては、主としてビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンが用いられ、場合によりこれとオニウム塩を組み合わせて用いられていた。

【0029】しかしながら、一段と微細化が要求される今日、孤立電子対をもつ原子を含む層に接してレジスト層を設け、パターン形成した場合には、これらの接触部分にフッティングと呼ばれる据引きが発生するのを免れない。これは、レジストの露光部と未露光部の境界部位における酸発生量が少ない上に、露光により酸発生剤から発生した酸が孤立電子対と結合し、失活すること及びビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンに関しては、かさ高い基をもつ酸発生剤であることから、境界部位付近ではアルカリに対する溶解抑制基としての挙動を示すとともに、露光後加熱した際に、発生した酸が拡散しにくくことに起因している。

【0030】また、オニウム塩に関しては、これがアニオンとカチオンを有するため、境界付近においてアニオンが露光により発生する酸のプロトンと結合してこれを失活させること、及びオニウム塩はフェニル基のようなかさ高い基を有するため、境界部付近では、アルカリに対する溶解抑制基としての挙動を示すためと考えられる。従って、本発明における(B)成分は、このような欠点を有さない酸発生剤を用いる必要がある。そのような酸発生剤とは、シクロヘキシル基やフェニル基などのかさ高い基を有さず、アルカリ溶解性が比較的高い酸発生剤である。すなわち、前記した溶解試験にて、膜減量が0.6nm/秒以上の酸発生剤でよい。そして、これらビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンやオニウム塩のような酸発生剤は、前記した溶解試験を施した場合に、いずれも膜減量は0.6nm/秒よりも少なくなるため、本発明の酸発生剤としては不適格である。

【0031】本発明において、(B)成分として用いる酸発生剤としては、例えば、一般式



(式中、R¹及びR²はそれぞれ炭素数3~10の直鎖状又は枝分れ状のアルキル基である)で表わされるジアゾメタン系化合物を挙げることができる。このR¹及びR²としては、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。特に好ましいジアゾメタン系化合物としては、R¹とR²が炭素数3~4の枝分れ状のアルキル基である。例えばビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタンなどがある。

【0032】これらの(B)成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。その配合量は、(A)成分100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~10質量部の範囲で選ばれる。この配合量が0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行

われないし、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となる。

【0033】本発明で用いる化学增幅型ポジ型レジスト組成物には、前記した(A)成分及び(B)成分に加え、さらに(C)成分としてアミンを配合する必要がある。このようなアミン成分としては、例えば脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミンなどが挙げられる。ここで、脂肪族アミンとしては、例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、イソプロピルアミンなどが挙げられる。また、芳香族アミンとしては、例えばベンジルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、o-メチルアニリン、m-メチルアニリン、p-メチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ジフェニルアミン、ジ-p-トリルアミンなどが挙げられる。さらに、複素環式アミンとしては、例えばピリジン、o-メチルピリジン、o-エチルピリジン、2,3-ジメチルピリジン、4-エチル-2-メチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジンなどが挙げられる。特に、本発明においては孤立電子対をもつ原子を含む第一層、その上に設けるレジスト中の樹脂成分と酸発生剤の相互関係から、プレベーク時に揮散しにくく、露光後熱処理の際に拡散しにくくするために、沸点150°C以上のアルカノールアミンを配合するとレジストパターンのトップ部分の形状が改善され、矩形性が向上するので好ましい。このようなアルカノールアミンとしては、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリブタノールアミンのような第三級アミン、特にトリエタノールアミンが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上組み合わせて用いてもよい。この配合量としては、(A)成分100質量部当り0.01~1.0質量部の範囲が選ばれる。

【0034】本発明で用いる化学增幅型ポジ型レジスト組成物には、前記した(A)、(B)、(C)成分に加えて、所望に応じ(D)有機カルボン酸及び従来の化学增幅型ポジ型レジスト組成物に慣用されていたハレーション防止剤やストリエーション防止のための界面活性剤などを配合することもできる。

【0035】このような有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸、マレイン酸などの脂肪族カルボン酸や安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸が用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの有機カルボン酸は(A)成分100質量部当り、通常0.01~1.0質量部の範囲で用いられる。

【0036】上記の化学增幅型ポジ型レジスト組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び所望により加えられる添加成分を有機溶剤に溶解し、塗布液とし

(6) 002-357903 (P2002-イ娃

て用いられる。この際用いる有機溶剤としては、上記の両成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学增幅型レジストの溶媒として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

【0037】このような有機溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。

【0038】本発明の感光性積層体は、基材上に前記した第一層を設け、第二層として、上記のようにして調製した化学增幅型ポジ型レジスト組成物の塗布液を塗布し、厚さ0.3~3.0μmの塗布層を形成させることによって製造することができる。

【0039】本発明の感光性積層体は、通常の感光性積層体の場合と同様に、活性線、例えばKrFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1~1.0質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なパターンを形成させることができる。その際の活性線としては、KrFエキシマレーザーのほかに、それより短波長のArFレーザー、F₂レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの活性線も用いることができる。

【0040】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、各例中の諸物性は次のようにして測定したものである。

【0041】(1) 感度：試料をスピナーを用いて所定の第一層を設けた基板上に塗布し、これをホットプレート上で100°C、90秒間乾燥して、膜厚0.70μmのレジスト膜を形成させ、この膜にマスクを介して、縮小投影露光装置FPA-3000EX3（キャノン社製）を用いて、KrFエキシマレーザーを1mJ/cm²ずつドーズ量を加え露光したのち、110°C、90秒間のPEB（POST EXPOSURE BAKE）を行い、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒド

ロキシド水溶液で23°Cにて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度としてmJ/cm²（エネルギー量）単位で測定した。

【0042】(2) フッティングの有無：上記(1)の操作により得られたラインアンドスペース0.25μmレジストパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察し、上記薄膜とレジストパターンの界面にフッティングが発生していないものを○、小さなフッティングが発生しているものを△、大きなフッティングが発生しているものを×とした。

【0043】(3) 解像度：上記(1)の操作により得られたラインアンドスペースパターンの限界解像度を調べた。

【0044】参考例1

水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン18質量部とビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン5質量部をプロピレングリコールモノメチルアセテート82質量部に溶解し、化学增幅型レジスト組成物を調製した。次いで、該組成物を基板上に塗布し、膜厚700nmのレジスト層を設け、次いで2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を滴下し、23°Cで1分間放置した。この水溶液の処理で660nmに減少していた。したがって、膜減量は0.67nm/秒であった。

【0045】参考例2

参考例1の化学增幅型レジスト組成物において、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタンの代りに、同量のビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタンを用いた以外は同様にして化学增幅型レジスト組成物を調製した。次いで、同様にして、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で処理したところ、650nmに減少していた。したがって、膜減量は0.83nm/秒であった。

【0046】参考例3

参考例1の化学增幅型レジスト組成物において、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタンの代りに、質量比1:1の同量のビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタンとビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタンの混合物を用いた以外は同様にして化学增幅型レジスト組成物を調製した。次いで、同様にして、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で処理したところ、660nmに減少していた。したがって、膜減量は0.67nm/秒であった。

【0047】参考例4

参考例1の化学增幅型レジスト組成物において、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタンの代りに、同量のビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンを用いた以外は同様にして化学增幅型レジスト組成

!(7) 002-357903 (P2002-03)

物を調製した。次いで同様にしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で処理したところ、670 nmに減少していた。したがって、膜減量は0.5 nm/秒であった。

【0048】参考例5

参考例1の化学增幅型レジスト組成物において、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタンの代りに、同量のビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートを用いた以外は同様にして化学增幅型レジスト組成物を調製した。次いで、同様にして、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で処理したところ、695 nmに減少していた。したがって、膜減量は0.08 nm/秒であった。

【0049】参考例6

参考例1の化学增幅型レジスト組成物において、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタンの代りに、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン3.6質量部とトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート1.4質量部との混合物を用いた以外は、同様にして化学增幅型レジスト組成物を調製した。次いで、同様にして、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で処理したところ、675 nmに減少していた。したがって、膜減量は0.42 nm/秒であった。

【0050】実施例1

(A) 成分として存在する水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン100質量部を、(B) 成分としてビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン10質量部を用い、これらをトリエタノールアミン0.3質量部とともに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500質量部に溶解し、孔径0.2 μmのメンブランフィルターによりろ過して、化学增幅型ポジ型レジスト組成物の塗布液を調製した。次に、表1に示す第一層を設けたシリコンウエーハの上に、スピナーを用いてこの塗布液を塗布し、100°Cのホットプレート上で90秒間乾燥することにより、膜厚0.70 μmのレジスト膜を形成させることにより感光性積層体を調製した。このものの物性を表1に示す。

【0051】実施例2

(A) 成分として水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン100質量部を、(B) 成分としてビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン10質量部を用い、これらをトリエタノールアミン0.3質量部及びマレイン酸0.07質量部とともに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500質量部に溶解し、ろ過して塗布液を調製し、これを用いて実施例1と同様にして感光性積層

体を調製した。このものの物性を表1に示す。

【0052】実施例3

(A) 成分として水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン60質量部と、水酸基の35%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン40質量部との混合物を、(B) 成分としてビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン10質量部を用い、これらをトリエタノールアミン0.3質量部及びマロン酸0.07質量部とともに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500質量部に溶解し、ろ過して塗布液を調製した。次にこれを用いて実施例1と同様にして感光性積層体を調製した。このものの物性を表1に示す。

【0053】実施例4

(A) 成分として水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン70質量部と、水酸基の30%の水素原子がtert-ブチル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン30質量部との混合物を、(B) 成分としてビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン5質量部を用い、これらをトリエタノールアミン0.2質量部及びサリチル酸0.2質量部とともに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500質量部に溶解し、ろ過して塗布液を調製した。次にこれを用いて実施例1と同様にして感光性積層体を調製した。このものの物性を表1に示す。

【0054】実施例5

(A) 成分として水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン50質量部と、水酸基の35%の水素原子がテトラヒドロビラニル基で置換された質量平均分子量12,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン50質量部との混合物を、(B) 成分としてビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタンとビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタンの等量混合物10質量部を用い、これらをトリエタノールアミン0.2質量部及びマレイン酸0.05質量部とともに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500質量部に溶解し、ろ過して塗布液を調製した。次にこれを用いて実施例1と同様にして感光性積層体を調製した。このものの物性を表1に示す。

【0055】比較例1

(B) 成分としてビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン10質量部を用いること以外は、全く実施例1と同様にして感光性積層体を調製した。このものの物

!(8) 002-357903 (P2002-03)

性を表1に示す。

【0056】比較例2

(B) 成分としてビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート3質量部を用いること以外は、全く実施例1と同様にして感光性積層体を製造した。このものの物性を表1に示す。

【0057】比較例3

(B) 成分としてビス(シクロヘキシリスルホニル)ジアゾメタン5質量部とトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート2質量部との混合物を用いること以外は、全く実施例3と同様にして感光性積層体を製造した。このものの物性を表1に示す。

【0058】

【表1】

		第一層 の種類	露発生剤の露試量 (nm/秒)	感度 (nJ/cm ²)	フッティング の有無	解像度 (μm)
実 施 例	1	TiN	0.67	35	○	0.18
	2	TiN	0.83	28	○	0.20
	3	Si ₃ N ₄	0.67	33	○	0.18
	4	TiN	0.67	38	○	0.19
	5	BPSG	0.67	30	○	0.20
比 較 例	1	TiN	0.5	51	△	0.20
	2	Si ₃ N ₄	0.08	31	×	0.22
	3	Si ₃ N ₄	0.42	34	×	0.22

【0059】

【発明の効果】本発明によると、基板上に設けた孤立電子対をもつ原子を含む層の上にレジストパターンを形成

する場合に、高解像性で、しかもフッティングを有しない優れた断面形状をもつレジストパターンを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 志村 英一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AC08 AD03

BE00 BG00 CC20 DA40 FA03
FA12 FA17

(72)発明者 藤田 正一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

2H096 AA25 BA09 BA20 CA05 EA03

EA05 FA01 GA08 LA16 LA17